

Original document

## ORGANIC THIN FILM EL ELEMENT

Publication number: JP11329732

Publication date: 1999-11-30

Inventor: ITO YUICHI; KAI TERUHIKO; SAKAKI YUICHI

Applicant: TOPPAN PRINTING CO LTD

Classification:

- international: *H01L51/50; C09K11/06; H05B33/14; H01L51/50; C09K11/06; H05B33/14; (IPC1-7): H05B33/14; C09K11/06*

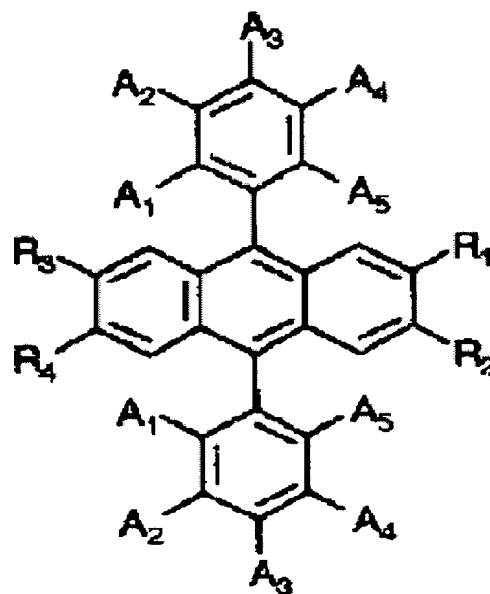
- european:

Application number: JP19980138830 19980520

Priority number(s): JP19980138830 19980520

[View INPADOC patent family](#)[Report a data error here](#)Abstract of **JP11329732**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a blue color luminescent element with high luminescent efficiency, high brightness, and high color purity by including the specified compound in an organic layer medium containing at least an organic luminescent layer arranged between a substrate and facing electrode pair arranged on the substrate and between the electrode pairs. **SOLUTION:** A compound is represented by general formula (1). In the formula, at least one of R1 to R4 is a substituting group selected from an alkyl group, an alkoxy group, a cyano group, or a trifluoromethyl group, and at least one of A1 to A5 is a substituting group comprising an aryl group such as a phenyl group, a diarylaminophenyl group, or a naphthyl group, or a aryl substituted oxadiazole group. In this organic thin film electroluminescent element, an electron transport layer is arranged between an organic luminescent layer and a cathode in order to decrease electric resistance from the cathode to the luminescent layer, electron injection efficiency to the organic luminescent layer is enhanced, and reaching of a hole to the cathode is retarded.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-329732

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H05B 33/14

C09K 11/06

識別記号

610

655

F I

H05B 33/14

C09K 11/06

B

610

655

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全11頁)

(21) 出願番号 特願平10-138830

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月20日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 伊藤 祐一

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 甲斐 輝彦

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 榊 祐一

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54) 【発明の名称】 有機薄膜EL素子

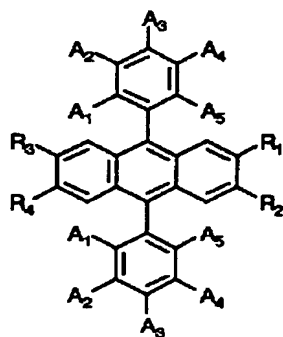
(57) 【要約】

【課題】 新規な青色発光材料を用いた有機薄膜EL素子を提供する。

【解決手段】 化1の化合物は耐熱性の高い非晶質で透明な膜を形成でき、強い青色蛍光を発する。

【化1】

一般式(1)



(式中、R<sub>1</sub> から R<sub>6</sub> の基の一つ以上がアルキル基、アルコキシ基、シアノ基、またはトリフオロメチル基から選ばれる置換基であり、A<sub>1</sub> から A<sub>5</sub> の基のうち少なく

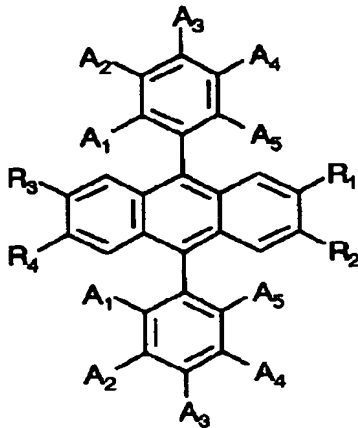
とも一つ以上がフェニル基、ジアリールアミノフェニル基、ナフチル基等のアリール基、またはアリール置換オキサジアゾール基からなる置換基である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板と、前記基板上に配置され対向する電極対と、前記電極対間に設けられた少なくとも有機発光層を含む有機層媒体中に下記一般式 (1) に示す化合物を含有することを特徴とする有機薄膜 E L 素子。

## 【化 1】

## 一般式 (1)

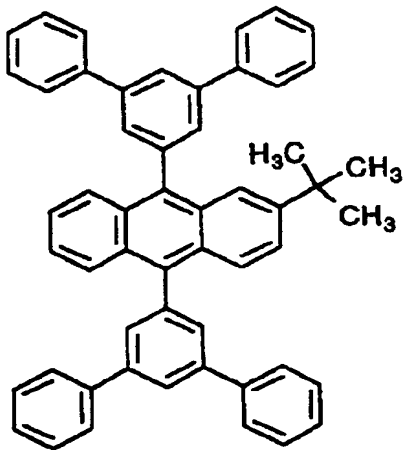


(式中、R<sub>1</sub> から R<sub>4</sub> の基の一つ以上がアルキル基、アルコキシ基、シアノ基、またはトリフオロメチル基から選ばれる置換基であり、A<sub>1</sub> から A<sub>5</sub> の基のうち少なくとも一つ以上がフェニル基、ジアリールアミノフェニル基、ナフチル基等のアリール基、またはアリール置換オキサジアゾール基からなる置換基である。)

【請求項 2】 化合物が下記化学式 (1) に示す化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜 E L 素子。

## 【化 2】

## 化学式 (1)

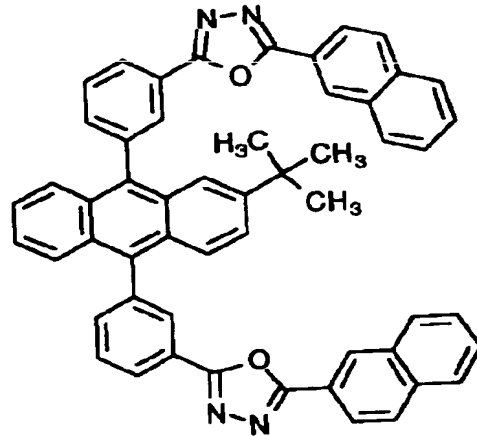


【請求項 3】 化合物が下記化学式 (2) に示す化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜 E L 素

子。

## 【化 3】

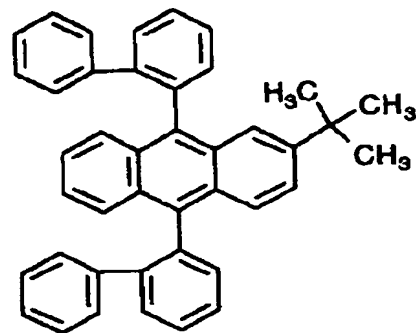
## 化学式 (2)



【請求項 4】 化合物が下記化学式 (3) に示す化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜 E L 素子。

## 【化 4】

## 化学式 (3)



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機薄膜エレクトロルミネッセンス (以下、E L という) 素子に係り、より詳細には、青色発光有機薄膜 E L 素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 有機薄膜 E L 素子は、イーストマン・コダック社の C. W. Tang らにより開発され、特開昭 59-194393 号公報、特開昭 63-264692 号公報、特開昭 63-295695 号公報、特開平 6-172751 号公報、特開平 6-198378 号公報、アプライド・フィジックス・レター第 51 巻第 12 号第 913 頁 (1987 年)、及びジャーナル・オブ・アプライドフィジックス第 65 巻第 9 号第 3610 頁 (1989 年)、アプライド・フィジックス・レター第 70 巻第 2

号第 1 5 2 頁 ( 1 9 9 7 年 ) 、アブライド・フィジックス・レター第 7 0 巻第 1 3 号第 1 6 6 5 頁 ( 1 9 9 7 年 ) 等で開示されている。

【 0 0 0 3 】 これら文献によると、有機薄膜 E L 素子は、一般的には、陽極基板上に、単層または多層の有機正孔注入輸送層、有機発光層、電子輸送層等の正孔輸送機能又は発光機能又は電子輸送機能の少なくとも 1 つ以上の機能を有する有機層媒体及び陰極が順次積層された構成であり、以下のようにして形成される。

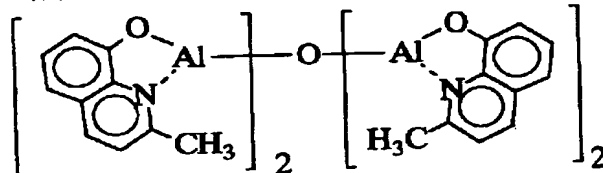
【 0 0 0 4 】 まず、ガラスや樹脂フィルム等の透明絶縁性の基板上に、蒸着法またはスパッタリング法等により、インジウムとスズの複合酸化物 ( 以下、ITO という ) からなる透明導電性被膜を、陽極として形成する。

【 0 0 0 5 】 次に、この陽極上に、銅フタロシアニン ( 以下 Cu P c という ) 、1, 1-ビス ( 4-ジ- p-トリルアミノフェニル ) シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、または、4, 4'-ビス [ N- ( 1-ナフチル ) -N-フェニルアミノ ] ビフェニル ( 以下  $\alpha$ -NPD と略す ) 等のテトラアリールジアミンを、有機正孔注入輸送層として、蒸着法により、100 nm 程度以下の厚さで、単層または積層して形成する。

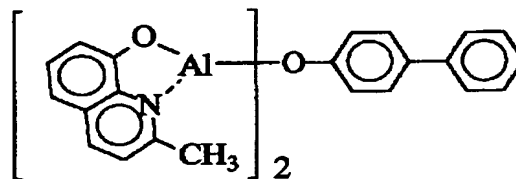
【 0 0 0 6 】 さらに、この正孔注入輸送層上に、有機蛍光体を 100 nm 程度以下の厚さで蒸着して有機発光層を形成する。

【 0 0 0 7 】 緑色発光材料としてはトリス ( 8-キノリノール ) アルミニウム ( 以下 Al q と略す ) や N-メチ

化学式 ( 5 )



化学式 ( 6 )



【 0 0 1 1 】 これらの発光材料は、一般的に用いられている青色発光材料であるが、上記化学式 ( 4 ) に示すテトラフェニルブタジエンのようにガラス転移温度 ( T g ) が低く、室温でも容易に結晶化してしまう問題があったり。また、上記化学式 ( 5 ) 、( 6 ) に示す化合物を用いて有機発光層を形成する場合には、ペリレンの濃

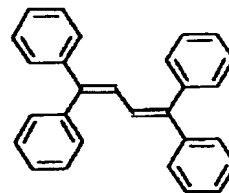
度化キノクリドン誘導体等がドーブされた Al q が用いられる。赤色発光材料としては Al q に 4- ( ジシアノメチレン ) - 2-メチル-6- ( 4-ジメチルアミノスチリル ) - 4 H-ピラン等の赤色発光材料をドーピングして用いられている。

【 0 0 0 8 】 また、有機発光層を構成する青色発光材料としては、下記化学式 ( 4 ) に示すテトラフェニルブタジエン、下記化学式 ( 5 ) に示すビス ( 2-メチル-8-キノリラート ) アルミニウム ( III ) -  $\mu$ -オキソ-ビス ( 2-メチル-8-キノリラート ) アルミニウム ( III ) にペリレンをドーピングした混合物、及び、下記化学式 ( 6 ) に示すビス ( 2-メチル-8-キノリラート ) ( パラフェニルフェノラート ) アルミニウム ( III ) にペリレンをドーピングした混合物等が知られている。

【 0 0 0 9 】

【 化 5 】

化学式 ( 4 )



【 0 0 1 0 】

【 化 6 】

度を精密にコントロールしてドーピングさせなければ、色純度の良い青色発光が得られない。すなわち、ドーピング濃度を精密に制御する必要がある、高い再現性を得ることができない問題があった。

【 0 0 1 2 】 そこで、高い発光効率を持ち、耐熱性が高く電気短絡の原因となる結晶化が起こり難く、かつ他の

蛍光色素や蛍光顔料のドーピング無しでも純度の高い青色発光可能な材料が求められている。

【0013】なお、この有機発光層と陰極との間には、陰極からの電子注入効率を高め低電圧駆動するために、必要に応じて、 $Alq$  及び 10-ヒドロキシベンゾ

【h】キノリン-ベリリウム錯体（以下  $BeBq$  と略す）等からなる電子輸送層が形成される。

【0014】この有機発光層または電子注入輸送層上に、陰極として、 $Al$  または  $Mg:Ag$ 、 $Ag:Eu$ 、 $Mg:Cu$ 、 $Mg:In$ 、及び  $Mg:Sn$  等の合金からなる導電性被膜を、共蒸着法を用いて 200 nm 程度の厚さで形成することにより、有機薄膜 EL 素子が形成される。電子注入効率を上げるために電子輸送層と  $Al$  や  $Mg$  合金陰極間に電子注入層として  $LiF$  や  $Li$ 、 $Al:Li$  合金の 1 nm 以下の  $Li$  含有薄膜を設けることも行われる。

【0015】以上のように構成される有機薄膜 EL 素子においては、通常、10 V 以下の直流低電圧を印加することにより、発光層に正孔と電子とが注入され、それらが再結合することにより 1000  $cd/m^2$  以上の輝度が得られている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、発光層にドーピングしなくても輝度が高く色純度が良い、青色発光有機薄膜 EL 素子を提供することを目的とする。

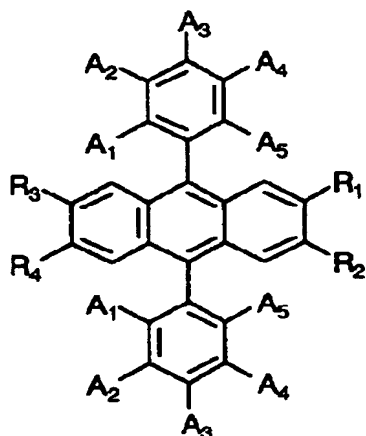
【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板と、前記基板上に配置され対向する電極対と、前記電極対間に設けられた有機発光層を含む有機層媒体中に、下記一般式 (1) に示す化合物を含有することを特徴とする有機薄膜 EL 素子を提供する。

【0018】

【化7】

一般式 (1)



【0019】（式中、 $R_1$  から  $R_4$  の基の一つ以上がアルキル基、アルコキシ基、シアノ基、またはトリフルオ

ロメチル基から選ばれる置換基であり、 $A_1$  から  $A_5$  の基のうち少なくとも一つ以上がフェニル基、ジアリールアミノフェニル基、ナフチル基等のアリール基、またはアリール置換オキサジアゾール基からなる置換基である。）

【0020】本発明は、上記有機薄膜 EL 素子において、前記有機層媒体中に、前記化学式 (1) に示す化合物を含有することを特徴とする。

【0021】本発明は、上記有機薄膜 EL 素子において、前記有機層媒体中に、前記化学式 (2) に示す化合物を含有することを特徴とする。

【0022】本発明は、上記有機薄膜 EL 素子において、前記有機層媒体中に、前記化学式 (3) に示す化合物を含有することを特徴とする。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機薄膜 EL 素子について、図面を参照しながら説明する。図 1 に、本発明の一態様に係る有機薄膜 EL 素子の一断面図を示す。図 1 で、基板 1 上には、陽極として電極 2 が形成され、電極 2 上には、正孔注入輸送層 3、有機発光層 4、及び陰極として電極 5 が順次積層されて有機薄膜 EL 素子が構成されている。基板 1 上には、電源 6 の陰極に配線 7 を介して電気的に接続された導電部 8 が形成されており、導電部 8 は、電極 5 に電気的に接続されている。また、電源 6 の陽極は、配線 9 を介して電極 2 に電気的に接続されている。

【0024】さらに、この有機薄膜 EL 素子の電極 5 上には、封止層 10 が形成され、この封止層 10 上に接着性材料 11 で封止板 12 を接着することにより、有機薄膜 EL 素子が封止されている。

【0025】図 1 では、正孔注入輸送層が 1 層のみ形成されているが、正孔注入輸送層を複数積層してもよい。

【0026】図 2 に、本発明の他の態様に係る有機薄膜 EL 素子の一断面図を示す。図 2 に示す有機薄膜 EL 素子では、図 1 に示す有機薄膜 EL 素子の正孔注入輸送層 3 の代わりに、電極 2 上に、第 1 の正孔注入輸送層 13、第 2 の正孔注入輸送層 14、及び第 3 の正孔注入輸送層 15 が順次積層されている。

【0027】本発明の有機薄膜 EL 素子は、有機電子輸送層が設けられていてもよい。図 3 に、本発明のさらに他の態様に係る有機薄膜 EL 素子の一断面図を示す。図 3 に示す有機薄膜 EL 素子は、図 2 に示す素子の有機発光層 4 と電極 5 との間に、有機電子輸送層 16 が形成された構造を有している。本発明の有機薄膜 EL 素子は電子注入層が設けられていてもよい。

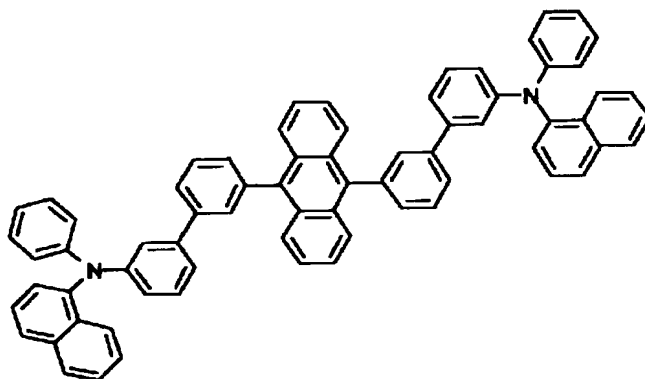
【0028】図 4 に、本発明のさらに他の態様に係る有機薄膜 EL 素子の一断面図を示す。図 4 に示す有機薄膜 EL 素子は、図 3 に示す素子の電子輸送層 16 と電極 5 との間に、電子注入層 17 が形成された構造を有している。

【0029】これら図1～図4に示す有機薄膜EL素子は、正孔注入輸送層及び有機発光層及び有機電子輸送層の少なくとも一方に、上記一般式(1)に示す化合物を含有している。

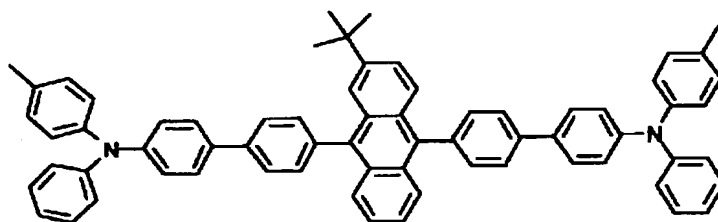
【0030】以下に、上記一般式(1)に示す化合物について説明する。上記一般式(1)に示す化合物において、 $R_1$  から  $R_4$  の基は結晶化を妨げる目的で置換され、少なくとも一つ以上がアルキル基、アルコキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基から選ばれる。 $A_1$  から  $A_5$  の基は、少なくとも一つ以上がフェニル基、ジアリールアミノフェニル基、ナフチル基等のアリール基、またはアリール置換オキサジアゾール基からなる置換基から選ばれる。

【0031】 $R_1$  から  $R_4$  に用いられるアルキル基、ア

化学式(7)



化学式(8)



【0035】また、 $A_1$  ～  $A_5$  にオキサジアゾール基を含む基を有する上記一般式(1)に示す化合物の例として、化学式(2)で示す化合物は  $T_g$  が  $147^{\circ}\text{C}$  であり同様に結晶化し難く、強い青色蛍光を有する蒸着膜が形成できる。その他、下記化学式(9)～(11)に示す

アルコキシ基の例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、及びターシャリーブチル基、メトキシ基を挙げることができる。

【0032】 $A_2$ 、 $A_4$  がフェニル基で置換された化学式(1)に示す化合物は  $T_g$  が  $130^{\circ}\text{C}$  (DSC、 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) で結晶化し難く、強い青色蛍光を有する蒸着膜が形成できる。

【0033】 $A_3$  又は  $A_5$  がジアリールアミノフェニル基で置換された化合物の例としては、下記化学式(7)～(8)に示す化合物を挙げることができ、同様に結晶化し難い、青～青緑色蛍光を有する蒸着膜が形成できる。

【0034】

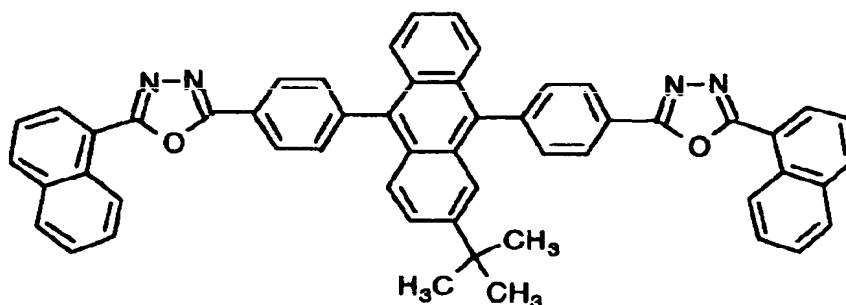
【化8】

化合物を挙げることができ、同様に結晶化し難く、強い青色蛍光を有する蒸着膜が形成できる。

【0036】

【化9】

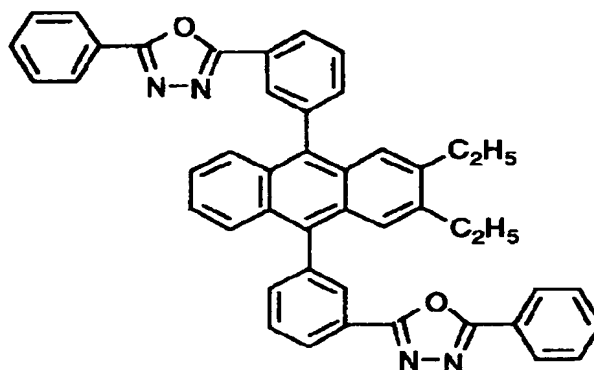
化学式 ( 9 )



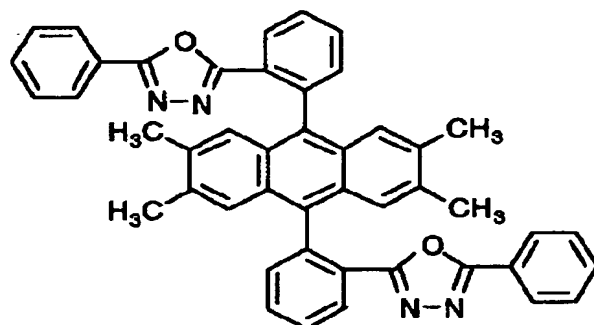
【 0 0 3 7 】

【 化 1 0 】

化学式 ( 1 0 )



化学式 ( 1 1 )



【 0 0 3 8 】 化学式 ( 3 ) に示す化合物は  $T_g$   $74^{\circ}\text{C}$  で室温で同様に結晶化し難く、強い青色蛍光を有する蒸着膜が形成できる。このように、これら一般 ( 1 ) に示す化合物は、融点及び  $T_g$  が高いため、素子の作製時の熱や駆動時生じる熱に晒されても、隣接する有機薄膜層との混合や、結晶化は生じ難い。すなわち、良好な耐熱性を有する有機薄膜を形成することができるのである。

【 0 0 3 9 】 上記一般式 ( 1 ) に示す化合物は、青色発光体であるアントラセン環の 9、10 位に耐熱性が高く

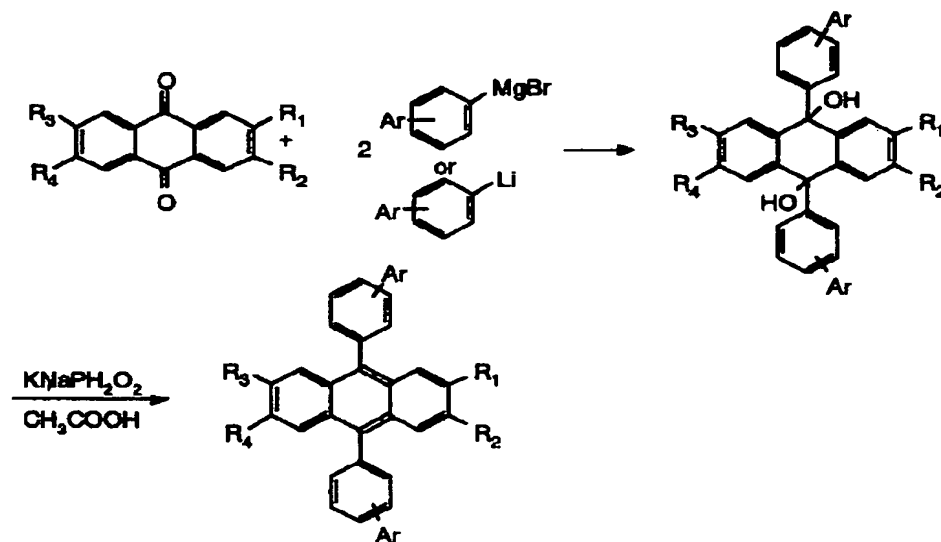
剛直なビフェニル基、ターフェニル基、電子輸送性の高いジアリールオキサジアゾール誘導体や正孔輸送性の高いジアリールアミノフェニル基を置換基として有する分子構造を有している。そのため、耐熱性が高く、分子形状が立体的に高くなっている。したがって、アントラセン単独では結晶化し、平滑な蒸着膜は得られないが、この化合物を用いて成膜した場合は、平滑なアモルファス膜となり、かつ、形成された膜は結晶化が生じ難い。

【 0 0 4 0 】 したがって、上記一般式 ( 1 ) に示す化合

物を青色発光材料として用いれば、耐熱性が高く結晶化が生じにくい、すなわち、電氣的短絡が生じにくい、有機薄膜E L素子に用いられる青色有機薄膜E L素子を作製することが可能となるのである。

【0041】なお、上記一般式(1)に示す化合物は、

### 化学反応式(1)



【0043】(式中、 $R_1$  から  $R_4$  は、上記一般式(1)と同様であり、 $Ar$  は、一般式(1)中の  $A_1$  から  $A_5$  の芳香族置換基を示している。)

【0044】また、これら化合物からなる有機薄膜は、真空蒸着法以外にも、単独または樹脂バインダーまたは導電性高分子と混合してスピンコート法、ディップコート法、及びロールコート法等の方法を用いて形成することもできる。

【0045】以下、本発明の有機薄膜E L素子について、より詳細に説明する。本発明の有機薄膜E L素子で用いられる基板としては、絶縁性基板を挙げることができる。絶縁性基板としては、酸化膜付きシリコン基板や窒化膜付きシリコン基板等の不透明絶縁性基板、及びガラスやポリエーテルスルホン等のプラスチックフィルム等の透明絶縁性基板を挙げることができる。

【0046】この絶縁性基板上に陽極として形成される電極としては、不透明電極、半透明電極、及び透明電極を挙げることができる。不透明電極を構成する材料としては、金、プラチナ、ニッケル等の金属やそれらを含む合金や炭化珪素、シリコン、ガリウムリン、窒化ガリウム等の半導体材料を挙げることができ、基板側から光を出す場合は、陽極をメッシュ状またはストライプ状に形成し、光が陽極間から出るようにする。

【0047】また、半透明電極としては、金やプラチナを薄く蒸着することにより形成される導電膜、及びポリアニリン、ポリピロール及びポリチオフェン等の高分子からなる導電膜等を挙げることができ、透明電極として

下記化学反応式(1)に示すようにして合成することができる。

【0042】

【化11】

は、ITO(仕事関数4.6~4.8eV)や酸化亜鉛アルミニウムや、酸化インジウム亜鉛の非晶質または微結晶の透明導電膜を挙げることができる。

【0048】基板として透明絶縁性基板を用い、陽極を透明電極または半透明電極とした場合、この基板側から表示を行うことができる。この場合、透明絶縁性基板の少なくとも一方の主面に、コントラストや耐性向上のために、着色してもよく、円偏光フィルタ、多層膜反射防止フィルタ、紫外線吸収フィルタ、RGBカラーフィルタ、蛍光波長変換フィルタ、及びシリカコーティング等を設けてもよい。

【0049】また、この基板側から表示を行う場合、透明絶縁性基板上に形成する電極は、表面抵抗が1~50Ω/□であることが好ましい。

【0050】低抵抗化のために、銀、銅、及び銀と銅との合金からなる10nm程度の厚さの層を、ITO、インジウム亜鉛複合酸化物、酸化チタン、酸化錫等からなる非晶質または微結晶の透明導電膜で挟んだ構造の膜を、透明電極として用いてもよい。これらの透明電極は、真空蒸着法やスパッタリング法等の方法により、上記基板上に形成される。

【0051】なお、上述の透明電極を用いた有機薄膜E L素子を、単純マトリクス駆動ディスプレイとして用いる場合、透明電極のラインに接して、Cu、Al等の低抵抗率金属からなる金属バスラインを設け、より低抵抗化する必要がある。

【0052】本発明の有機薄膜E L素子において、正孔



13

注入輸送層に用いられる材料としては、既知の芳香族第 3 アミンからなる正孔輸送材料、CuPc、塩素化銅フタロシアニン、テトラ (t-ブチル) 銅フタロシアニン等の金属フタロシアニン類及び無金属フタロシアニン類、キナクリドン、N, N'-ジメチルキナクリドン等の低分子正孔注入輸送材料、ポリ (パラフェニレンビニレン) 及びポリアニリン等の高分子正孔輸送材料、及び、その他既存の正孔注入輸送材料を挙げることができる。また、一般式 (1) で表す化合物を正孔注入輸送層として用いることもできる。

【0053】本発明の有機薄膜EL素子の正孔注入輸送層は、各層間の密着性の向上、素子の劣化防止、及び色調の調整、低電圧駆動化の目的で、上述のように、正孔注入輸送材料からなる複数の膜が積層された積層構造であってもよい。

【0054】正孔注入輸送層の積層数に特に制限はないが、種類の異なる正孔注入輸送材料同士を混合、または

14

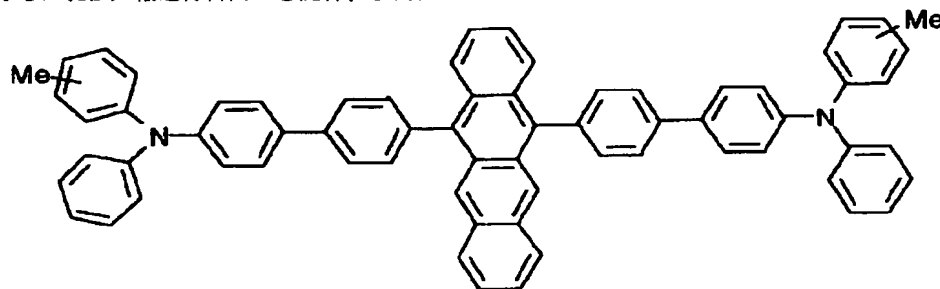
通常 2~3 層積層して用いる。この正孔注入輸送層は、真空蒸着法等により形成することができる。また、正孔注入輸送材料をトルエンやクロロホルム等の有機溶媒に溶かし、スピンコート法、ディップコート法、及びロールコート法等の方法により、基板上に塗布・成膜することができる。

【0055】本発明の有機薄膜EL素子において、有機発光層に用いる材料は一般式 (1) で表す化合物を単独で、または他の正孔注入輸送材料や有機発光材料、樹脂

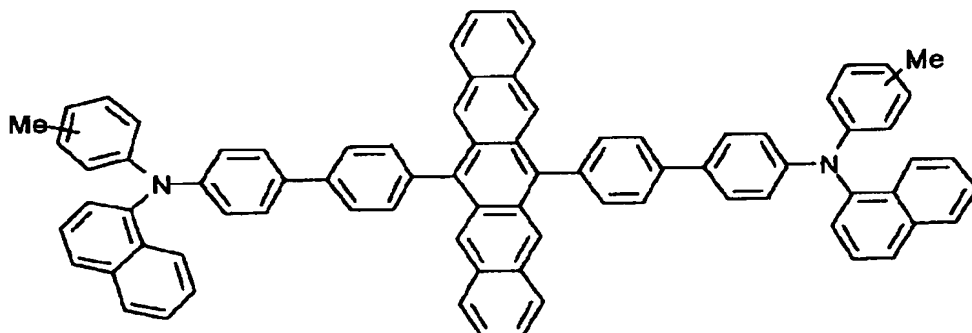
バインダーと混合して用いることもできる。一般式 (1) で表す化合物を有機発光層以外の正孔注入輸送層や電子輸送層のどれかで用いている場合は一般式 (1) 以外の化学式 (12) ~ (13) で示す化合物やAlq等の有機発光材料で発光層を構成することもできる。

【0056】

【化12】



化学式 (13)



【0057】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0058】この有機発光層は、単層構造においても、積層構造においても、100nm以下であることが好ま

しく、5~50nmであることがより好ましい。一般式 (1) で表す化合物からなる発光層に混合する他の発光材料の例としては、米国ラムダフィジック社やイーストマンコダック社から市販されているクマリン系、キナクリドン系、ペリレン系、及びピラン系の有機蛍光体や

Chem. Mater., 9, 1437 (1997)に記載されている不飽和イソホロン環を含む化合物やクロモン環を含む化合物が挙げられる。

【0059】このように、種類の異なる有機蛍光体を混合し発光材料として用いることにより、長波長域への発光波長の変換、発光波長領域の拡大、及び発光効率の向上を図ることができる。なお、種類の異なる有機蛍光体を用いる場合、少なくとも1種の有機蛍光体が可視光領域で蛍光を発するものであれば、他の有機蛍光体は、赤外域または紫外域で蛍光を発するものでもよい。

【0060】この有機発光層は、上述の有機蛍光体を、真空蒸着法、累積膜法、または適当な樹脂バインダ中に分散させてスピコートすること等の方法でコーティングすることにより形成される。

【0061】本発明の有機薄膜EL素子において、有機発光層と陰極との間に、陰極から発光層への電気抵抗を低下させるために電子輸送層が設けることができる。電子輸送層に用いられる材料は、電子移動度が大きく、LUMOの状態密度が大きく、LUMOのエネルギーレベルが有機蛍光体のLUMOのエネルギーレベルと同程度から陰極材料のフェルミレベル（仕事関数）の間にあり、イオン化エネルギーが有機蛍光体より大きく、成膜性がよいことが好ましい。

【0062】このように、電子輸送層を設けると、有機発光層への電子注入効率を高め、正孔が陰極へ到達するのを抑制することができる。電子輸送層に用いられる材料としては、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾールや浜田らが開示しているオキサジアゾール誘導体(日本化学会誌、1540頁、1991年)等の化合物やが知られているが、一般式(1)の化合物中、特にオキサジアゾール基を含む化合物を用いることもできる。

【0063】また、AlqやBeBq、及び特開平7-90260号公報で示されているトリアゾール化合物や炭化シリコン、アモルファスシリコン等の無機半導体や光導電性材料等を用いることができる。

【0064】有機薄膜EL素子を、陰極側から表示が行われる構成とする場合、この電子輸送層は、少なくとも有機蛍光体の蛍光波長領域において、実質的に透明である必要がある。

【0065】また、有機発光層を、ホスト蛍光体中にゲスト蛍光体をドーピングした構成とする場合、ホスト蛍光体を電子輸送材料として用いることも可能である。

【0066】電子注入輸送層は、主に真空蒸着法で形成され、その他材料に応じてCVD法、スピコート法等の塗布法、及び累積膜法等の方法により形成される。膜厚は1nm~1μmの厚さに、単層、または多層構造として形成されることが好ましい。さらに電子注入効率を上げるために有機発光層または電子輸送層と陰極間にLiFやLi金属、Li酸化物、Al:Li合金の1nm

以下のLi含有薄膜やアルミナ薄膜または希土類フッ化物からなる電子注入層(17)を設けることが好ましい。

【0067】本発明の有機薄膜EL素子において、有機発光層上に陰極として設けられる電極は、低仕事関数の材料で構成されることが好ましい。この低仕事関数の材料としては、Mg及びAl等の単体の金属、及び、Li、Mg、Ca、La、Ce、Er、Eu、Sc、Y、及びYb等の金属を1種以上含有するAl合金やCu合金等を挙げることができる。

【0068】これらの低仕事関数の材料を陰極に用いると、電子注入が効果的に行なわれ、特に、上記合金を用いた場合は、低仕事関数と安定性とを両立させることができる。

【0069】また、陰極の厚さは流す電流密度により調節するが、通常100nmから1μm程度である。陰極を5~20nmの厚さに形成した場合には、十分な可視光の透過率が得られ、陰極側を表示面とすることができる。

【0070】上述の陰極は、用いる材料に応じて、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、反応性蒸着法、及びイオンプレーティング法等を用いたり、合金ターゲット等を用いてスパッタリング法等により形成することができる。

【0071】この陰極を多成分合金で構成する場合は、抵抗加熱法により $10^{-5}$ Torrオーダー以下の真空中で、成分ごとに別々の蒸着源から、水晶振動子式膜厚計でモニターしながら共蒸着法により形成するか、或いは、合金材料を少量ずつフラッシュ蒸着することにより形成することができる。

【0072】有機薄膜EL素子を、単純マトリクス駆動ディスプレイとし、陰極をストライプ状に形成する必要がある場合には、スリット状に穴の開いたマスクを基板に密着させて蒸着するか、陰極形成部全面に蒸着した後、レーザーアブレーション法や、イオンビームエッチング法や、リアクティブエッチング法、傘部を有する隔壁等により、陰極金属のパターニングを行うことにより、形成することができる。

【0073】以上、基板側から順に、陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、必要に応じて電子注入輸送層、及び陰極を積層した構造について示したが、本発明の有機薄膜EL素子は、基板側から順に、陰極、電子注入輸送層、有機発光層、正孔注入輸送層、及び陽極を積層した構造であってもよい。

【0074】本発明の有機薄膜EL素子は、有機層や電極の酸化を防止するために、有機層及び電極上に、封止層が形成されていてもよい。この封止層に用いられる材料は、ガスバリア性及び水蒸気バリア性の高い材料であれば特に制限はないが、SiO<sub>2</sub>、SiO、GeO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物(これら酸化

物の組化学量論比からずれていることもある)、 $MgF_2$ 、 $LiF$ 、 $BaF_2$ 、 $AlF_3$ 等のフッ化物を挙げることができる。

【0075】封止層は、これら材料を、蒸着法、反応性蒸着法、CVD法、スパッタリング法、及びイオンプレーティング法等の方法により、単体または複合化して、或いは、積層して成膜することにより、形成される。

【0076】さらに、このEL素子中への水蒸気の進入を防止するために、ハーメチックシール等により素子を真空中で密封するか、ガラス板等の封止板を素子の有機発光層が形成された面に配置し、ガラス板と素子との間隙を、市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコーン系接着剤、架橋エチレン酢酸ビニル共重合体接着剤シート等の接着性樹脂、及び低融点ガラス等の接着材料で封止することが好ましい。

【0077】封止板としては、上述のガラス板の他に、金属板及びプラスチック板等を用いることができる。また、接着材料中に、シリカゲルやゼオライト、酸化バリウム等の乾燥剤を混合することができ、封止層表面や、封止板の有機発光層側の面に、シリカゲル、ゼオライト、及びカルシア、酸化バリウム等の乾燥剤や、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び希土類等からなるゲッター剤の層を形成してもよい。

【0078】以上のように構成される本発明の有機薄膜EL素子は、正孔注入輸送層側を正として直流電圧を印加することにより発光するが、交流電圧を印加した場合でも正孔注入輸送層側に正の電圧が印加されている間は発光する。

【0079】また、本発明の有機薄膜EL素子を、基板上に2次元的に配列することにより、文字や画像を表示することが可能な薄型ディスプレイを形成することができる。

【0080】さらに、赤、青、緑の3色の発光素子を2次元的に配列するか、或いは、白色発光素子とカラーフィルタとを用いることにより、カラーディスプレイ化が可能となる。また、上記一般式(1)に示す化合物を有機発光層の有機蛍光体として用いた場合は、青から緑、及び青から赤に変換する、蛍光変換フィルタを配列することにより、カラーディスプレイ化が可能となる。

【0081】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

<実施例1>まず、透明絶縁性の基板として厚さ1.1mmの青板ガラスを用い、このガラス板上に、スパッタリング法により厚さ120nmのITO膜を陽極として形成した。このITO膜が形成されたガラス板を水洗及びプラズマ洗浄を施した後、真空蒸着法により、ITO膜上に、アルドリッチ製のCuPcからなる厚さ10nmの第1正孔注入輸送層を成膜した。

【0082】次に、この第1正孔注入輸送層上に、 $\alpha$ -NPDを真空蒸着法により厚さ40nmで第2正孔注入

輸送層を成膜し、この第2正孔注入輸送層上に、上記化学式(1)に示す化合物を用いて、真空蒸着法により厚さ45nmで有機発光層を成膜した。さらに有機電子輸送層(6)としてAlqを5nm蒸着し、その上面に電子注入層(17)としてLiFを0.5nm蒸着し、陰極(5)としてAlを200nm蒸着した。最後に、封止層(7)としてGeOを約1 $\mu$ mイオンプレーティング後、ガラス板(8)を光硬化性樹脂(9)で接着し密封した。

【0083】この素子は4V以上の直流電圧により青色に安定発光し、15Vにおける輝度は6195cd/m<sup>2</sup>、電流密度は1.110A/cm<sup>2</sup>であった。図5にELスペクトルを示す。

【0084】<実施例2>実施例1の有機発光層として化学式(1)の化合物に替えて化学式(2)の化合物を用いた以外同様に素子を作製した。この素子は4V以上の直流電圧により455nmピークの青色に安定発光し、14Vにおける輝度は3555cd/m<sup>2</sup>、電流密度は1.52A/cm<sup>2</sup>であった。図6にELスペクトルを示す。

【0085】<実施例3>実施例1の有機発光層として化学式(1)の化合物に替えて化学式(2)の化合物を50nm形成しかつ有機電子輸送層(6)としてAlq層を省いた以外同様に素子を作製した。この素子は4V以上の直流電圧により460nmピークの青色に安定発光し、14Vにおける輝度は3392cd/m<sup>2</sup>、電流密度は1.57A/cm<sup>2</sup>であった。

【0086】<実施例4~7>実施例1の有機発光層として化学式(1)の化合物に替えてそれぞれ化学式(3)、化学式(7)~化学式(11)の化合物を用いた以外同様にEL素子を作製すると、同様にそれぞれ1000cd/m<sup>2</sup>以上の輝度の安定した青色発光(化学式(8)の場合は青緑色)が得られる。

【0087】

【発明の効果】本発明に係わるEL素子は、有機層媒体中に一般式(1)で表せる化合物を用いたので、高い発光効率を持ち、耐熱性が高く電気短絡の原因となる結晶化が起こり難く、かつ他の蛍光色素や蛍光顔料のドーピング無しでも輝度純度の高い青色発光が可能である。

【0088】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機薄膜EL素子の一実施例を示す説明図である。

【図2】本発明の有機薄膜EL素子の他の実施例を示す説明図である。

【図3】本発明の有機薄膜EL素子の他の実施例を示す説明図である。

【図4】本発明の有機薄膜EL素子の他の実施例を示す説明図である。

【図5】本発明の有機薄膜EL素子のELスペクトルを

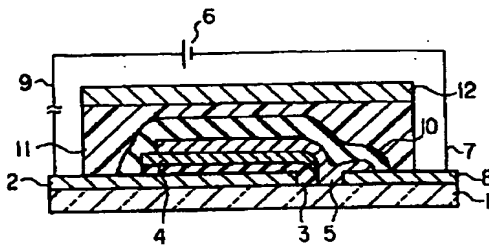
示す説明図である。

【図 6】本発明の有機薄膜 E L 素子の E L スペクトルを示す説明図である。

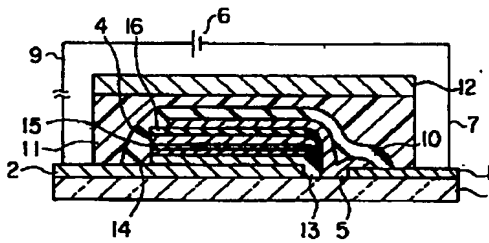
【符号の説明】

- (1) …基板
- (2) …電極
- (3) …正孔注入輸送層
- (4) …有機発光層
- (5) …電極
- (6) …電源
- (7) …配線

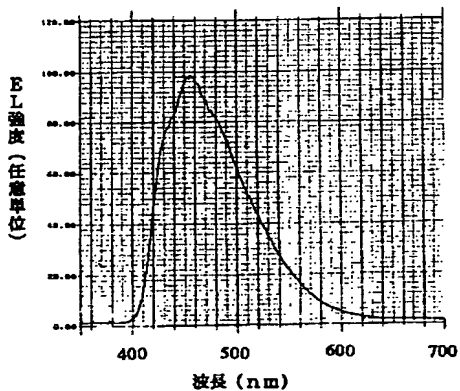
【図 1】



【図 3】



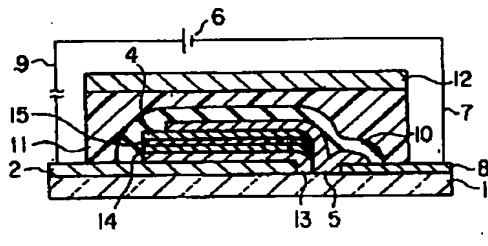
【図 5】



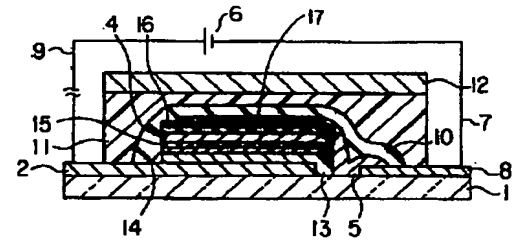
- (8) …導電部
- (9) …配線
- (10) …封止層
- (11) …接着性材料
- (12) …封止板
- (13) …第 1 の正孔注入輸送層
- (14) …第 2 の正孔注入輸送層
- (15) …第 3 の正孔注入輸送層
- (16) …電子輸送層
- (17) …電子注入層

10

【図 2】



【図 4】



【図 6】

